

511, 662

Rec'd PCT/PTO

18 OCT 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年11月13日 (13.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/093365 A1

(51) 国際特許分類7: C08L 51/08, 69/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05324

(22) 国際出願日: 2003年4月25日 (25.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-128969 2002年4月30日 (30.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三枝一範 (SAE-GUSA, Kazunori) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西5丁目1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 橋本友道 (HASHIMOTO, Tomomichi) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西5丁目1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 常石浩司 (TSUNEISHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西5丁目1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内 Osaka (JP). 宮武信雄 (MIYATAKE, Nobuo) [JP/JP]; 〒676-8688 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工場所内 Hyogo (JP). 高

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYORGANOSILOXANE-CONTAINING GRAFT COPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物

(57) Abstract: A polyorganosiloxane-containing graft copolymer composition which comprises: a polyorganosiloxane-containing graft copolymer (A) obtained by polymerizing 5 to 60 parts by weight of a vinyl monomer (a-2) in the presence of 40 to 95 parts by weight of polyorganosiloxane particles (a-1) (the sum of (a-1) and (a-2) is 100 parts by weight); and an antioxidant (B). The composition is useful as a flame retardant for thermoplastic resins.

(57) 要約: 熱可塑性樹脂に配合する難燃剤として有用な、ポリオルガノシロキサン粒子 (a-1) 40~95重量部の存在下にビニル系单量体 (a-2) 5~60重量部 ((a-1) および (a-2) 合わせて 100重量部) を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (A)、並びに、酸化防止剤 (B) からなるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を提供する。

WO 03/093365 A1

明細書

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物

技術分野

5 本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物、それからなる難燃剤、および、それを含有する難燃性樹脂組成物に関する。

背景技術

10 ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、さらに高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

15 非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物（シリコーンともいう）の利用が提案されている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコーン樹脂を非シリコーンポリマーに混練することで難燃性樹脂が得られることが記載されている。

20 特公平3-48947号公報には、シリコーン樹脂と第IIA族金属塩の混合物が熱可塑性樹脂に難燃性を付与すると記載されている。

25 特開平8-113712号公報には、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10~150重量部とを混合することによって調製したシリコーン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物を得る方法が記載されている。

特開平10-139964号公報には、重量平均分子量が1万以上27万以下

の溶剤に可溶なシリコーン樹脂を芳香環を含有する非シリコーン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

しかしながら、前記公報記載のシリコーン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性および耐衝撃性のバランスがとれた難燃性樹脂組成物を得ることが困難という課題がある。
5

特開2000-17029号公報には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物
10 が得られることが記載されている。

特開2000-226420号公報には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

特開2000-264935号公報には、0.2μm以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。
15

前記特開2000-17029号公報、特開2000-226420号公報及び特開2000-264935号公報に記載のいずれの難燃性樹脂組成物も、耐衝撃性は満足できるレベルであるが、難燃性が不十分であることから、難燃性－耐衝撃性バランスが悪いという課題を有している。
20

発明の要約

本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物の提供、および、該グラフト共重合体組成物を用いて、難燃性－耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することである。
25

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、特定のポリオルガノ

シロキサン含有グラフト共重合体組成物が難燃性・耐衝撃性改良効果に優れ、かつ該ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

5 すなわち、本発明は、

ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）40～95重量部の存在下にビニル系
单量体（a-2）5～60重量部（（a-1）および（a-2）合わせて100
重量部）を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A
）、並びに、酸化防止剤（B）からなることを特徴とするポリオルガノシロキサ
ン含有グラフト共重合体組成物（請求の範囲第1項）、

ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は、体積平均粒子径が0.008～0.
6 μmのものである請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフ
ト共重合体組成物（請求の範囲第2項）、

ビニル系单量体（a-2）は、当該单量体のみからなる重合体の溶解度パラメ
ーターが9.15～10.15（ cal/cm^3 ） $^{1/2}$ を示すものである請求の
範囲第1又は2項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物（
請求の範囲第3項）、

ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）がラテックス状のものである請求の範
囲第1～3項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重
合体組成物（請求の範囲第4項）、

ビニル系单量体（a-2）が、芳香族ビニル系单量体、シアノ化ビニル系单量
体、（メタ）アクリル酸エステル系单量体およびカルボキシリ基含有ビニル系单
量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の单量体である請求の範囲第1～4
項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物
（請求の範囲第5項）、

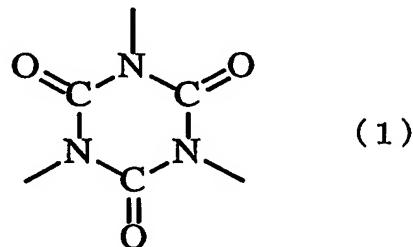
酸化防止剤（B）は、リン系酸化防止剤、又は、2種以上の酸化防止剤である
請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラ
フト共重合体組成物（請求の範囲第6項）、

酸化防止剤（B）が2種以上の酸化防止剤を含む請求の範囲第1～5項のいず

れか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物（請求の範囲第7項）、

酸化防止剤（B）の少なくとも1つとして、下記化学構造式（1）で表される化学構造を分子内に有する化合物を含有する請求の範囲第7項記載のポリオルガ

5 ノシロキサン含有グラフト共重合体組成物（請求の範囲第8項）、



10

酸化防止剤（B）として、さらに、フェノール系酸化防止剤を含有する請求の範囲第8項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物（請求の範囲第9項）、

酸化防止剤（B）として、さらに、硫黄系酸化防止剤を含有する請求の範囲第15項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物（請求の範囲第10項）、

酸化防止剤（B）が、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）のビニル系单量体（a-2）成分（ただし多官能性单量体を除く）のみを重合して得られる重合体100重量部と前記酸化防止剤0.5重量部とを230°Cで3分間溶融混練した樹脂組成物の、昇温速度10°C/分での示差熱分析における分解温度が、前記重合体のみの場合よりも5°C以上高い値を示すものである請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物（請求の範囲第11項）、

請求の範囲第1～11項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤（請求の範囲第12項）、

熱可塑性樹脂100重量部に対して請求の範囲第12項記載の難燃剤0.1～30重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物（請求の範囲第13項）に関する。

以下に本発明を詳述する。

発明の詳細な開示

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物は、ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）40～95重量部の存在下にビニル系单量体（a-2）5～60重量部（（a-1）および（a-2）合わせて100重量部）を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）、並びに、酸化防止剤（B）とからなる。

ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる体積平均粒子径が、好ましくは0.008μm以上であり、より好ましくは0.01μm以上であり、さらに好ましくは0.1μm以上である。また、好ましくは0.6μm以下であり、より好ましくは0.38μm以下であり、さらに好ましくは0.25μm以下である。該体積平均粒子径が0.008μm未満のものを得ることは困難な傾向にあり、0.6μmを超える場合には、難燃性が悪くなる傾向にある。

なお、本発明におけるポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は、ポリオルガノシロキサンのみからなる粒子だけでなく、他の（共）重合体を5重量%以下を含んだ変性ポリオルガノシロキサンを含んだ概念である。すなわち、ポリオルガノシロキサン粒子は、粒子中に、たとえば、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸ブチルースチレン共重合体などを5重量%以下含有してもよい。

前記ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）の具体例としては、ポリジメチルシロキサン粒子、ポリメチルフェニルシロキサン粒子、ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体粒子などが挙げられる。ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は、たとえば、（1）オルガノシロキサン、（2）2官能シラン化合物、（3）オルガノシロキサンと2官能シラン化合物、（4）オルガノシロキサンとビニル系重合性基含有シラン化合物、（5）2官能シラン化合物とビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは（6）オルガノシロキサン、2官能シラン化合物及びビニル系重合性基含有シラン化合物等を重合するあるいはこれらに更に3官能以上のシラン化合物を加えて重合することにより得ることができる。

前記ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は、たとえば、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物等、必要に応じて使用される3官能以上のシラン化合物を加えてなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

5 前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態にすることで行なうことができる。この場合、機械的剪断により数 μm 以上の乳化液滴を調製した場合には、重合後に得られるポリオルガノシロキサン粒子（a-1）の体積平均粒子径は使用する乳化剤の量により0.02～0.6 μm の範囲で制御するこ
10 とができる。

前記プロセスで得られたポリオルガノシロキサン粒子（a-1）の存在下に、ビニル系单量体（a-2）をグラフト重合させることによりポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）が得られる。なお、ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）の存在下でのビニル系单量体（a-2）の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分（ここでは、ビニル系单量体（a-2）の重合体）が幹成分（ここではポリオルガノシロキサン粒子（a-1））にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合して得られるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

20 本発明に用いるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）は、前記ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）40（好ましくは60、さらに好ましくは65）～95（好ましくは85、さらに好ましくは80）重量部の存在下に、ビニル系单量体（a-2）5（好ましくは15、さらに好ましくは20）～60（好ましくは40、さらに好ましくは35）重量部を合計量が100重量部になるように重合して得られる。ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。また、ビニル系单量体（a-2）が少なすぎる場合、多すぎる場合、いずれも難燃化効果が低くなる傾向にある。

前記ビニル系单量体（a-2）は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重

合体（A）を得るために使用される成分であるが、さらには該グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合して難燃性および耐衝撃性を改良する場合に、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、ビニル系单量体（a-2）としては、前記ビニル系单量体（a-2）のみからなる重合体の溶解度パラメーターが好ましくは9.15 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 以上のものであり、より好ましくは9.17 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 以上のものであり、さらに好ましくは9.20 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 以上のものである。また、好ましくは10.15 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 以下のものであり、より好ましくは10.10 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 以下のものであり、さらに好ましくは10.05 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 以下のものである。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

前記ビニル系单量体（a-2）の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系单量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系单量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系单量体、イタコン酸、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系单量体などが挙げられる。前記ビニル系单量体（a-2）には、必要に応じて分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体を含めてもよい。前記多官能性单量体の具体例としては、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。ビニル系单量体（a-2）は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキ

サン粒子（a-1）のラテックス中で前記ビニル系単量体（a-2）のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体（a-2）は、1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。2段以上に分ける場合、各段の組成は同一であってよく、別組成であってもよく、制限はない。

5 熱可塑性樹脂との相溶性の観点から、好ましくは前記ビニル系単量体（a-2）の重合体の溶解度パラメーターが前記記載の範囲に入るように選択する。

前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などとくに限定なく行なうことができる。

10 乳化重合によって得られたグラフト共重合体は、ラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法が挙げられる。また、スプレー乾燥法も使用
15 できる。

本発明に用いる酸化防止剤（B）は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）を熱可塑性樹脂と配合して成形体へと加工する際に、前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体のグラフト成分を構成する重合体が熱劣化
20 するのを抑制し、最終的に得られる成形体の難燃性の低下を抑制する成分である。

本発明における酸化防止剤（B）としては特に限定されないが、難燃性の観点から、リン系酸化防止剤、又は、2種以上の酸化防止剤を用いることが好ましい。リン系酸化防止剤を用いる場合には、単独で使用してもよいし、2種以上を使用してもよい。2種以上の酸化防止剤を用いる場合には、そのうちの1種以上としてリン系酸化防止剤を使用してもよいし、使用しなくてもよい。
25

本発明においては、前記酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などを用いることができる。

前記フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-二ブチリデンビス-(6-tert-ブチル-3

一メチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス-(4-メチル-6-tert
-ブチルフェノール)、2, 2' -メチレンビス-(4-エチル-6-tert
-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、
5 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェ
ニル)ブタン、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-
ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-
ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ト
リエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-
10 一メチルフェニル)プロピオネート]、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル
-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレイト、ブチリデン-1, 1-ビス-(
2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)などが挙げられる。

前記リン系酸化防止剤の具体例としては、サイクリックネオペンタンテトライ
ルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)fosfait、トリ
15 ス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 6-ジ
-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、2,
2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトな
どが挙げられる。

前記硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリルチオジプロピオネート、
ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジト
20 リデシルチオジプロピオネートなどが挙げられる。

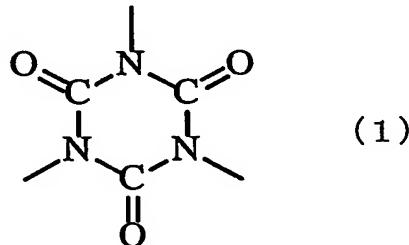
前記フェノール系酸化防止剤と前記硫黄系酸化防止剤の両方の性質を兼ね備えた
酸化防止剤として、たとえば4, 4' -チオビス-(6-tert-ブチル-
3-メチルフェノール)などを用いることもできる。

リン系酸化防止剤を用いた場合には単独であっても2種以上であっても優れた
25 難燃性を達成することができるが、リン系酸化防止剤以外の酸化防止剤を用いた
場合には、単独の使用では難燃性が逆に悪化する傾向があり、2種以上の組み合
わせの使用により優れた難燃性を達成することができる。

特に前記酸化防止剤の一つとして次の化学構造式(1)で表される化学構造を
分子内に有する化合物を用いたときには、特に良好な難燃性を得ることができる。

特に該酸化防止剤と、前記フェノール系酸化防止剤及び／又は前記硫黄系酸化防
止剤とを組み合わせて使用した場合に特に良好な難燃性を発現する。

5



このような構造を分子内に有する化合物としては、たとえば、トリス（3、5
-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレイトなどが挙
10 げられる。

前記酸化防止剤は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）のビ
ニル系单量体（a-2）成分（ただし多官能性单量体を除く）のみを重合して得
られる重合体100重量部と酸化防止剤（B）0.5重量部（酸化防止剤が2種
以上の場合総量で0.5重量部。また、酸化防止剤全量に対して10重量%以
15 上（好ましく20重量%以上）を占める酸化防止剤を1種類と算出する）とを2
30°Cで3分間溶融混練した樹脂組成物の、昇温速度10°C/分での示差熱分析
における分解温度が、前記重合体のみの場合よりも5°C以上、好ましくは7°C以
上、さらに好ましくは9°C以上高いものを用いるのが好ましい。5°C以上高いも
のを用いると、特に良好な難燃性を得ることができる。ここで、ポリオルガノシ
20 ロキサン含有グラフト共重合体（A）のビニル系单量体（a-2）成分が二段以
上で重合されているときには、各段ごとに同一組成のビニル系单量体（a-2）
成分を重合したものとポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）の場
合と同じ割合で配合して用いる。

前記酸化防止剤（B）は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A
25 ）100重量部に対して総量で0.3～30重量部用いる。下限は、好ましくは
1重量部以上であり、より好ましくは2重量部以上である。上限は、好ましくは
20重量部以下であり、より好ましくは15重量部以下である。前記酸化防止剤
が多すぎると成形体が燃焼時ドリップしやすくなつて難燃性が低下し、少なすぎ
ると十分な効果が得られない。

前記酸化防止剤と前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の混合方法は様々な方法を用いることができる。すなわち、粉体状の前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に粉体状もしくは液状の前記酸化防止剤を混合する方法；粉体状の前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を製造する工程において、スラリー状の前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体に粉体状もしくは液状、または乳化した前記酸化防止剤を混合する方法；前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスに粉体状もしくは液状、または乳化した前記酸化防止剤を混合する方法；ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）のラテックスもしくは前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスを得るための重合時に粉体状もしくは液状、または乳化した前記酸化防止剤を混合する方法など、様々な方法を用いることができる。

このようにして得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を与える難燃剤として用いることができる。

前記熱可塑性樹脂としては、様々なものを用いることができるが、ポリカーボネートを50%以上、さらには70%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、経済的な面および難燃性-耐衝撃性バランスが良好な点から、ポリカーボネート（とくに芳香族ポリカーボネート）、ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート／ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート／ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルースチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／ブタジエンースチレン共重合体（HIPS樹脂）混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルースチレン共重合体（ABS樹脂）混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルースチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／スチレン-ブタジエンゴム- α -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリル-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体（AAS樹脂）混合樹脂などを用いる

ことができる。また、混合樹脂同士をさらに混合して使用してもよい。

熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤の添加量としては、難燃性－耐衝撃性－経済性が良好な点から熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、前記難燃剤 0.1～30 重量部配合して用いることができる。下限は、好ましくは 0.5 重量部以上であり、より好ましくは 1 重量部以上である。上限は、好ましくは 15 重量部以下であり、より好ましくは 10 重量部以下、さらに好ましくは 5 重量部以下である。

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤の粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで溶融混練することにより行うことができる。

このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、難燃助剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

酸化防止剤の具体例としては、前述の酸化防止剤 (B) と同様のものを用いることができる。この際配合される酸化防止剤は、熱可塑性樹脂の熱劣化防止を目的として用いられる。

滴下防止剤としては、滴下防止効果が大きい点で好ましい具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、
20 ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素化ポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などをあげることができる。

高分子加工助剤の具体例としては、たとえば、メタクリル酸メチルーアクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系（共）重合体が挙げられる。

25 耐衝撃性改良剤の具体例としては、たとえば、ブタジエンゴム系耐衝撃性改良剤 (MBS 樹脂)、アクリル酸ブチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチル／シリコーン複合ゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸オクチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸オクチル／シリコーン複合ゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチル／シリコーン共肥大ゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸オクチル／シリコ

ーン共肥大ゴム系耐衝撃性改良剤などが挙げられる。

また、他の難燃剤も併用してもよい。たとえば、併用する難燃剤として非ハロゲン・非リン系という点で好ましい具体例としては、芳香族基含有ポリオルガノシロキサンなどのシリコーン系化合物、シアヌル酸、シアヌル酸メラミンなどの

5 トリアジン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛などのホウ素系化合物などをあげることができる。また、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物との併用も可能である。この場合は、リン系難燃剤の組成物において、本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物を用いることでリン系難燃剤を減らすことができるメリットがある。

10 難燃助剤としては、特に有機スルホン酸の金属塩、または硫酸エステルの金属塩、具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、メチルブタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタансルホン酸、オクタンスルホン酸、ペーフルオロメタンスルホン酸、ペーフルオロエタンスルホン酸、ペーフルオロプロパンスルホン酸、ペーフルオロブタンスルホン酸、ペーフルオロメチルブタンスルホン酸、ペーフルオロヘキサンスルホン酸、ペーフルオロヘプタンスルホン酸、ペーフルオロオクタンスルホン酸、(アルキル)芳香族スルホン酸、アルキル硫酸エステルなどのナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩などを用いることができる。代表的なものとして、エタンスルホン酸ナトリウム塩、ペーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム塩を好ましく挙げることができる。

これらの配合剤の好ましい使用量は、効果ーコストのバランスの点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部、さらには0.2～10重量部、とくには0.3～5重量部である。

25 得られた難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、プレー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、

タワー型コンピューター、プリンター、コピー機、FAX機、携帯電話、PHS、TV、ビデオデッキ等の各種OA／情報／家電機器のハウジングおよびシャーシ一部品、各種建材部材および各種自動車部材などの難燃性が必要となる用途が挙げられる。

5 得られた成形品は耐衝撃性および難燃性に優れたものとなる。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。以下特に明記しない限り「部」は「重量部」を示す。

10 なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行つた。

[重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$ で算出した。

15 [体積平均粒子径]

ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント (LEED&NORTHRUP INSTRUMENTS) 社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径 (μm) を測定した。

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて-10℃でのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

25 UL 94 V試験により評価した。

[示差熱分析 (DTA)]

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体のグラフト重合に用いたのと同組成のビニル系単量体（ただし多官能性単量体は除く）を重合して得た重合体、またはその重合体100部と各種酸化防止剤（酸化防止剤が2種以上の場合は総

量で) 0.5部の混合物をプラストミルにより230°Cで3分間溶融混練した。得られた混練樹脂10mgの示差熱分析を、理学製TG8110を用いて行った。測定条件は10°C/分、窒素流量30ml/分とし、室温~500°Cの範囲で測定を行った。

5

(参考例1) ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)の製造

次の成分からなる水溶液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

成分	量(部)
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	1.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	9.5
メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン(MPDS)	5
このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込ロ、単量体追加ロ、温度計を備えた5ロフラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)水溶液1部(固形分)を添加し、80°Cに約40分かけて昇温後、80°Cで6時間反応させた。その後、25°Cに冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.5に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径を測定し、結果を表1に示す。	

(参考例2) ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)の製造

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込ロ、単量体追加ロ、温度計を備えた5ロフラスコに、

成分	量(部)
純水	189
SDBS	0.4

を仕込んだ。

16

つぎに、系をチッ素置換しながら 70°C に昇温し、純水 1 部と過硫酸カリウム (KPS) 0.02 部からなる水溶液を添加してから、つづいて

成分	量 (部)
スチレン (St)	0.7
メタクリル酸ブチル (BMA)	1.3

からなる混合液を一括添加して、1 時間攪拌して重合を完結させて、St-BMA 共重合体のラテックスを得た。重合転化率は 99% であった。得られたラテックスの固形分含有率は 1.0%，平均粒子径 0.04 μm であった。

別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで 10000 rpm で 5 分間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

成分	量 (部)
純水	70
SDBS	0.5
D4	9.5
γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン	3

つづいて、St-BMA 共重合体を含むラテックスを 80°C に保ち、系に 10% DSA 水溶液 1 部（固形分）を添加したのち、上記ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを一括で添加した後 6 時間攪拌を続けたのち、25°C に冷却して 20 時間放置した。その後、水酸化ナトリウムで pH を 6.4 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子 (S-2) を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径を測定し、結果を表 1 に示す。該ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子は仕込み量および転化率からポリオルガノシロキサン成分 9.8% および St-BMA 共重合体成分 2% からなる。

表1

	参考例1	参考例2
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	S-2
ポリオルガノシロキサン成分重合転化率(%)	87	87
平均粒子径(μm)	0.14	0.17

5

(参考例3、4) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、SG-2) の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フ

10 ラスコに、純水300部 (ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、S-2) のラテックスからの持ち込み分を含む)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (SFS) 0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム (EDTA) 0.01部、硫酸第一鉄0.0025部および前記ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、S-2) のラテックス (固形分にして) 75部を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に60°Cまで昇温させた。60°C到達後、表2に示される単量体 (a-2-1) とラジカル重合開始剤の混合物を、表2に示す量を一括で追加したのち、60°Cで1時間攪拌を続けた。その後、さらに表2に示される単量体 (a-2-2) を3時間かけて滴下追加し、追加終了後1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスを得た。

20 つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、10%塩化カルシウム水溶液2部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを80°Cまで加熱したのち、50°Cまで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-1、SG-2) の粉体を得た。重合転化率を表2に示す。

25 なお、表2の中のA1MAはメタクリル酸アリル、MMAはメタクリル酸メチル (以上、単量体)、CHPはクメンハイドロパーオキサイド (ラジカル重合開始剤)、重合体SPはビニル系単量体 (a-2-2) の重合体の溶解度パラメーターを示す。

表 2

		参考例 3	参考例 4
5	ポリオルガノシロキサン 粒子(部)	S-1 S-2	75 —
ビニル系单量体 (a-2-1)(部)	A1MA CHP	3 0.01	— —
ビニル系单量体 (a-2-2)(部)	MMA CHP	22 0.04	20 0.04
重合体SP $((\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$		9.25	9.25
重合転化率		99%	99%
グラフト体No.		SG-1	SG-2

(参考例 5、6) 共重合体 (SG-1'、SG-2') の製造

ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、S-2) を用いず、かわりにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部を仕込み、单量体 (a-2-1) の重合は行わなかった以外は参考例 3、4 と同様にして熱重量分析 (DTA) 測定のための重合体を得た。表 3 及び表 4 には、この重合体を用いて酸化防止剤の存在／不在下で示差熱分析 (DTA) 測定を行った結果を示した。

20 (実施例 1～4 および比較例 1～4)

ポリカーボネート樹脂の難燃化

表 3 に示す組成で、参考例 3、4 で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (SG-1、SG-2) と酸化防止剤を配合し、本発明のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体組成物からなる難燃剤を得た。なお、PEP 3 6 はリン系酸化防止剤 (旭電化株式会社製アデカスタブ PEP 3 6、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) フォスファイト)、AO-20 は前記化学式 (1) の構造を含むフェノール系酸化防止剤 (旭電化株式会社製アデカスタブ AO-20、トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレイト)、AO-30

はフェノール系酸化防止剤（旭電化株式会社製アデカスタブAO-30、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン）、DLTPは硫黄系酸化防止剤（吉富ファインケミカル株式会社製DLTP「ヨシトミ」、ジラウリルチオジプロピオネート）、PTFEはポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業株式会社製ポリフロンFA-500）を示す。

得られた難燃剤を、ポリカーボネート樹脂（PC-1：出光石油化学株式会社製タフロンFN2200A、PC-2：出光石油化学株式会社製タフロンFN1900A）及び滴下防止剤と表3に従って配合した。

得られた配合物を2軸押出機（日本製鋼株式会社製TEX44SS）で270°Cにて溶融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度280°Cに設定した株式会社ファナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイソット試験片および1/16インチ難燃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

結果を表3に示す。

15

20

25

表3

5

10

15

20

25

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
熱可塑性樹脂 (重量部)	PC-1 PC-2	100 —	100 —	— 100	— 100	100 —	— 100	100 —	— 100
熱可塑性樹脂100重量部に対する 難燃剤の重量部		3	3	3	3	3	3	3	—
グラフト共重合体	SG-1	SG-1	SG-2	SG-1	SG-2	SG-1	SG-2	—	—
酸化防止剤 (グラフト共重合体を 100重量部とした 場合の重量部)	PEP36 AO-20 AO-30 DLTP	10 — — —	5 — — —	— 3 3 —	— 2 — 3	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —
DTA分解温度(°C)	341	341	345	342	335	331	—	—	—
DTA分解温度の差(°C)	6	6	14	11	—	—	—	—	—
滴下防止剤(熱可塑性樹脂 100重量部に対する重量部)	PTFE	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
難燃性	総燃焼時間(秒)	33	47	29	38	101	91	142	175
	ドリップの有無	無	無	無	無	無	有	有	有
耐衝撃性	-10°C(kJ/m ²)	47	50	57	51	49	55	16	12

表3から、本発明のグラフト共重合体組成物は、ポリカーボネート樹脂の難燃性－耐衝撃性バランスを高度に改良することがわかる。

(実施例5～8および比較例5～7)

5 ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃化

表4に示す組成で、参考例3、4で得られたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体（SG-1、SG-2）と酸化防止剤を配合し、本発明のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体組成物からなる難燃剤を得た。

得られた難燃剤を、PC-1、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET：鐘10 紡合織株式会社製ベルペット EFG-70）及び滴下防止剤と表4に従って配合した。

得られた配合物を2軸押出機（日本製鋼所株式会社製 TEX44SS）で270°Cにて溶融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンドー温度260°Cに設定した株式会社ファナック（FANUC）製のFAS100B射15 出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/12インチ難燃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

結果を表4に示す。

表4

		実施例				比較例		
		5	6	7	8	5	6	7
熱可塑性樹脂 (重量部)	PC-1	90	90	90	90	90	90	90
	PET	10	10	10	10	10	10	10
熱可塑性樹脂100重量部に対する 難燃剤の重量部		3	3	3	3	4	4	—
	グラフト共重合体	SG-1	SG-1	SG-2	SG-2	SG-1	SG-2	—
難燃剤 酸化防止剤 (グラフト共重合体を 100重量部とした 場合の重量部)	PEP36	10	5	—	—	—	—	—
	AO-20	—	—	3	2	—	—	—
	AO-30	—	—	3	—	—	—	—
	DLTP	—	—	—	3	—	—	—
DTA分解温度(℃)		341	341	345	342	335	331	—
	DTA分解温度の差(℃)	6	6	14	11	—	—	—
滴下防止剤(熱可塑性樹脂 100重量部に対する重量部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	総燃焼時間(秒)	50	61	44	47	170	190	284
難燃性	ドリップの有無	無	無	無	無	有	有	有
	耐衝撃性	-10°C(kJ/m ²)	45	52	53	52	50	48
								10

5

10

15

20

25

23

表4から、本発明のグラフト共重合体は、ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート樹脂の難燃性－耐衝撃性バランスを高度に改良することがわかる。

産業上の利用の可能性

5 本発明により、熱可塑性樹脂に添加することにより、難燃性－耐衝撃性バランスの優れた熱可塑性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また、前記難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性－耐衝撃性バランスに優れた難燃性樹脂組成物を得ることができる。

10

15

20

25

請求の範囲

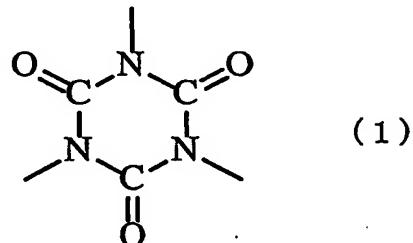
1. ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）40～95重量部の存在下にビニル系単量体（a-2）5～60重量部（（a-1）および（a-2）合わせて100重量部）を重合して得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）、並びに、
酸化防止剤（B）
からなることを特徴とするポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。
- 10 2. ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）は、体積平均粒子径が0.008～0.6μmのものである請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。
- 15 3. ビニル系単量体（a-2）は、当該単量体のみからなる重合体の溶解度パラメーターが9.15～10.15（ cal/cm^3 ） $^{1/2}$ を示すものである請求の範囲第1又は2項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。
- 20 4. ポリオルガノシロキサン粒子（a-1）がラテックス状のものである請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。
- 25 5. ビニル系単量体（a-2）が、芳香族ビニル系単量体、シアノ化ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体である請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。
6. 酸化防止剤（B）は、リン系酸化防止剤、又は、2種以上の酸化防止剤で

ある請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

7. 酸化防止剤（B）が2種以上の酸化防止剤を含む請求の範囲第1～5項の
5 いずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

8. 酸化防止剤（B）の少なくとも1つとして、下記化学構造式（1）で表される化学構造を分子内に有する化合物を含有する請求の範囲第7項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

10



15

9. 酸化防止剤（B）として、さらに、フェノール系酸化防止剤を含有する請求の範囲第8項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

10. 酸化防止剤（B）として、さらに、硫黄系酸化防止剤を含有する請求の
20 範囲第8項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

11. 酸化防止剤（B）が、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（A）のビニル系单量体（a-2）成分（ただし多官能性单量体を除く）のみを重合して得られる重合体100重量部と前記酸化防止剤0.5重量部とを230℃
25 で3分間溶融混練した樹脂組成物の、昇温速度10℃/分での示差熱分析における分解温度が、前記重合体のみの場合よりも5℃以上高い値を示すものである請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体組成物。

12. 請求の範囲第1～11項のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサ

26

ン含有グラフト共重合体組成物からなる難燃剤。

13. 热可塑性樹脂100重量部に対して請求の範囲第12項記載の難燃剤0.1～30重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L51/08, 69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L51/08, 69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-264935 A (Kaneka Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), All references (Family: none)	1-13
A	JP 2001-200132 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), All references (Family: none)	1-13
A	JP 2001-329141 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), All references (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2003 (02.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-226420 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), All references & WO 00/46293 A1 & EP 1174466 A1	1-13
A	JP 2000-17029 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), All references (Family: none)	1-13
A	JP 11-100481 A (Kaneka Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), All references & WO 99/06457 A1 & EP 943635 A1	1-13
P,X	JP 2003-12910 A (Kaneka Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/05324

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C08L51/08, 69/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C1' C08L51/08, 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-264935 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.09.26, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-200132 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.07.24, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-329141 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.11.27, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-226420 A (三菱レイヨン株式会社) 2000.08.15, 全文献 &	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.07.03

国際調査報告の発送日 15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 康子

(印)

4 J 8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	WO 00/46293 A1 & EP 1174466 A1	
A	JP 2000-17029 A (三菱レイヨン株式会社) 2000.01.18, 全文献 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-100481 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999.04.13, 全文献 & WO 99/06457 A1 & EP 943635 A1	1-13
P X	JP 2003-12910 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003.01.15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13